

1/7/5

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007441456

WPI Acc No: 1988-075390/ 198811

Readily peelable pressure sensitive adhesive compsn. - is UV-curable and is formed on a light-transmissible supporting sheet

Patent Assignee: NITTO ELECTRIC IND CO (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 63030581	A	19880209	JP 86174859	A	19860725	198811 B
-------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 95021131	B2	19950308	JP 86174859	A	19860725	199514
-------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 86174859 A 19860725

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 63030581	A		6		
-------------	---	--	---	--	--

JP 95021131	B2		5	C09J-009/00	Based on patent JP 63030581
-------------	----	--	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 63030581 A

Compsn. comprises pressure sensitive adhesive cured by light and blowing agent, and foams on setting. The compsn. is UV-curable, and is formed into a layer on a support sheet which is light-transmittable, and gives a 30-98 Shore hardness after hardening and before foaming. Its elongation rate is less than 10% after hardening and before foaming.

ADVANTAGE - Compsn. has excellent adhesion before blowing treatment and also adhesive force loss property.

0/0

Derwent Class: A81; G03

International Patent Class (Main): C09J-009/00

International Patent Class (Additional): C09J-003/00; C09J-005/08;

C09J-007/00

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-30581

⑬ Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J A Q	7102-4J	
C 09 J 3/i2	J A U	7102-4J	
3/14	J A T	7102-4J	
5/00	J G Q	8016-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑯ 特 願 昭61-174859

⑰ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑱ 発 明 者 梶 野 龍 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 田 中 直 満 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ⑳ 発 明 者 大 橋 望 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
 ㉑ 出 願 人 日東電気工業株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 ㉒ 代 理 人 弁護士 藤 本 勉

明 細 書

1 発明の詳細な説明

1 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

産業上の利用分野

2 特許請求の範囲

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなり、所定の範囲でその接着力が低下ないし消失する接着シートなどに好適な硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

1. 光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤。

従来の技術及び問題点

2. 紫外線硬化型のものである特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

従来の、仮止めなどに便益な接着力消失型接着シート、すなわち先ずは透明の接着シートの如く被覆体を貼着することができ、その後所定の範囲で接着力を低下せしめて被覆体の剥離を容易とした接着シートにおける感圧性接着剤としては、加熱硬化タイプのもの、紫外線硬化タイプのもの、発泡タイプのものが知られていた。また、感圧性接着剤を加熱軟化する方式、ガラス転移点以下の温度に冷却する方式も知られていた。

3. 支持シートに層状に付設されて接着シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

しかしながら、加熱硬化タイプのものにおいては、硬化処理に要する時間が多いうえに発泡後の接着力の低下度も小さくて剥離容易性に乏しい。

4. 支持シートが光透過性のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

5. 硬化後かつ発泡前におけるシェア模様が30～98度である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

6. 硬化後かつ発泡前における伸び率が10%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

点があった。紫外線硬化タイプのものにおいては、処置所要時間に短点はないが、やはり剥離容易性に見しい短点があった。発泡タイプのものにおいては、剥離容易性に見しいうえに軟質組成の感圧性接着剤の場合、発泡処置時の加熱による軟化で剥離に要する力の上昇や発泡後の昇収縮などの短点があった。他方、加熱軟化方式、煮沸方式においては、処置に要する時間が長い短点があった。

従って、処置前には充分な接着力を有し、処置後は接着力の消失性に優れて剥離容易性が良好で、しかも処置所要時間の少ない接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。既に、例えばシート法（積層法）で形成された粘着含有セラミック積層シートの切断トップのように、接着性が良好な接着体を自然にあるいはその用途のみで除去できる状態に剥離容易性の優れた接着力消失型感圧性接着剤は知られていなかった。

問題を解決するための手段

本発明者らは上記した問題点に鑑み、接着性が良好な接着体の場合にも剥離容易性を示し、処

置所要時間の短い接着力消失型感圧性接着剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光照射により硬化する感圧性接着剤に発泡剤を配合して硬化発泡タイプのものとするにより、光硬化タイプ及び発泡タイプが有する処置所要時間の短時間性を損なうことなく、両タイプの接着力低下機構が相乗作用して予望外の剥離容易性を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は光照射により硬化する感圧性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力消失型感圧性接着剤を提供するものである。

作用

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、硬化によるノンタック化で接着力が低下し、後述の発泡過程における加熱軟化による接着力の低下及び発泡後の再接着が抑制されると共に、ノンタック化及び発泡による凹凸形成化ないし有効接着面積の減少化のそれぞれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの噴射

による剥がし作用などが相乗作用して優れた接着力消失化機構を示す。

発明の構成要素の例示

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものである。

光照射により硬化する感圧性接着剤としては公知のものを採用することができる。例えば、ゴム系ないしアクリル系等の感圧性接着剤に光重合性化合物すなわち、分子中に少なくとも2個の光重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子量化合物及び光重合開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ポリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル系ポリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルキルエステル約50〜99.5重量%とこれと共重合可能な他の不飽和単量体約0.5〜50重量%との共重合体等からなるアクリル系ポリマなど、その重量

平均分子量が5000〜3000000のものをベースポリマとし、これに必要に応じてポリイソシアネート化合物、アルキルエーテル化メラミン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を併用する場合その配合量はベースポリマ100重量部あたり約0.1〜10重量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が10000以下のものが適当である。硬化処理による感圧性接着剤の三次元網状構造の形成効率の点よりは分子量が5000以下で分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を2〜6個、数中3〜6個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどをあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-ブテンジオールジアクリ

シート、1, 9-ヘキサシクロジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートや市販のオリゴエステルアクリレートなどをあげることができる。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適当である。配合量が過少であると感光性接着剤の光照射による三次元網状化が不十分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化過程後発泡現象における状態が悪化しやすくて発泡過程途中で流動現象を起して発泡による表面の凹凸化を招いたり、発生ガスが抜けたりして発泡状態が形成されなかったりして好ましくない。他方、配合量が過多であると感光性接着剤の可塑性が著しく充分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて発泡が阻害されたりして好ましくない。

本発明の感光性接着剤においては、硬化後かつ発泡前におけるシェア弾性が30~98度、好ましく

は70~90度、伸び率が10%以下となる組成が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても満足できる程度の硬化処理（接着力の低下）を免しうるときもある。

光重合開始剤としては、例えばイソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーエーテル、クロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシメチルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感光性接着剤の光

照射による三次元網状化が不十分となり、接着力の低下が過小となって好ましくない。他方、配合量が過多であると接着剤中に光重合開始剤が残留することがあったりして、接着剤によっては不都合な場合がある。

なお、本発明においては例えばトリエチルアミン、テトラエチルペンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合促進剤を併用してもよい。

本発明においては通常、自然状態下で使用するものであるため保管時、使用時等における硬化の進行を防止する点で紫外線硬化型の組成とすることが好ましいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる発泡剤としては、例えば炭酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、重碳酸アンモニウム、水酸化ホウ素ナトリウム、アジド類などで代表される無機系のもの、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジン、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホヒドラジド)、アリルビス(スルホヒドラジド)等のヒドラジン系化合物、 α -トルイレンスルホニルセミカルバジド、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)等のセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテトラフルアミド等のN-ニトロソ系化合物などで代表される有機系のもの等、公知のものをあげることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感光性接着剤中への分散性などの点で好ましく用いられる。マイクロカプセル化発泡剤としては、マイクロフェア(F-30, F-50, F-70; 商品名、松本油脂社製)などの市販品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~300重量部が一般であるが、付

図のように使用発泡剤の種類、あるいは加熱条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに限定されない。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の接着力消失化処理は、光照射による硬化処理と、発泡処理からなる。使用発泡剤が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化処理の開始と発泡処理の開始との時間的間隔はいずれが先であってもよいし、開始を同時に開始してもよい。しかし、感圧性接着剤の層における少なくとも表面層が硬化した後に発泡状態が形成されるように処理することが、発泡ガスの噴射を接着体の割がしに有効に作用せしめて接着力消失性を高める点で望ましい。このようにすれば、接着体をその発泡時に感圧性接着剤層より自然に離れさせることができる場合もある。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は仮止め等の、先ずは接着体を接着保持してその接着体に所定の処理を施し、処理後は接着体の保持が不要で容易に接着体を除去できることが望まれる用途に

施している。その例としては、セラミック被覆シート（未焼結物）、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用粘着シート、パターン形成用マスキングの貼着剤、片面のみに所定の処理を施す必要のある被処理物の2枚を重ね合わせて接着するための離れし易面粘着テープ、チャップ等のユニットを一時的に建設するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力消失型感圧性接着剤の実用性においては、懸状態のものとされるのが通例であるが、その際、上記したように硬化状態の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通例の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含有する感圧性接着剤層の上に本発明の懸圧性接着剤の層を設けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着層の全部を構成して発泡ガス等の発泡性物質を感圧剤層より抜けやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を設ける方式のものにあっては、被

着体が光透過性である場合は格別、光透過性でない場合は硬化処理を可能とするため支持基材を光透過性のものであることが必要である。前記したセラミック被覆シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用粘着シートを形成する場合にあっては光透過性、強度等の点よりポリエスチルフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的硬いフィルムが好ましく、その厚さは25～500 μ mが適当である。

発明の効果

本発明の接着力消失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合からなる硬化発泡タイプのものであるので、硬化発泡処理間における接着性に優れると共に、硬化発泡処理後の接着力消失性にも優れており、その接着力消失性は、セラミックコンデンサ形成用の接合剤やセラミック被覆シートの切断チャップをその自直によりあるいは発泡時に自然に離れさせることができる程度のものである。

実施例

実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同様）、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体（重量平均分子量約80万）100部、ポリイソシアネート系硬化剤10部、マイクロフェアー（F-30）60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及び α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2部を混合して接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーF-70を用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例3

マイクロフェアーF-30を120部用いたほかは実施例1に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調製した。

実施例4

マイクロフェアーF-70を120部用いたほかは実施例2に準じて接着力消失型感圧性接着剤を調

製した。

比較例 1

マイクロフューズ-30を用いないほかは実施例 1 に準じて光硬化タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例 2

光重合開始剤の α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例 1 に準じて発泡タイプの感圧性接着剤を調製した。

比較例 3

実施例 1 で用いた両面合材 100 部とポリイソシアネート系接着剤 10 部とからなる非接着力消失型の感圧性接着剤を調製した。

評価試験

〔割れ試験〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、発泡処理した厚さ 100 μ m のポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが 30 μ m となるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製した。

次に、合計65部のB α TiO $_3$ とCaTiO $_3$ 、15部

のメチルメタクリレート系共重合体及び合計20部のトルオールとブタノールの組成からなり、厚さ0.05mm、大きさ100mm \times 100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの定位置に内部電線を印刷しながらその20枚を、粘着シートの感圧性接着剤層の上に重ね置いて圧着した後パターンに沿ってナイフでポリエステルフィルム部分まで切り込みながら大きさ1.5mm \times 2.5mm角のチップに切断した。

ついで、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射し硬化処理を行った。

続いて、板を45度の角度に傾斜させてこれに100℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発泡処理し、この傾斜状態でチップが自動的に割れるかを調べ、チップのすべてが割れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

〔シェア度〕

JIS K 6301のスプリング式硬さ試験(A形)に従い20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで割離性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、これより感圧性接着剤層を剥がして12mmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないように整えて作製した。なお、硬化処理はポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

〔伸び率〕

実施例及び比較例で得た感圧性接着剤を、シリコンで割離性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して粘着シートを作製し、ポリエステルフィルム側より高圧水銀ランプにて60mj、160mj又は260mjの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさ5mm \times 50mmのものを切り出してその感圧性接着剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、破断するまでの伸びより算出した。結果を表に示した。

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
割 れ	100 ℃	60mj	○	×	○	×	×	×
		160mj	○	×	○	×	×	×
		260mj	○	×	○	×	×	×
	150 ℃	60mj	○	○	○	○	×	×
		160mj	○	○	○	○	×	×
		260mj	○	○	○	○	×	×
シ ア 度	硬化処理前	12	13	16	16	11	16	10
	60mj	33	36	40	40	35	16	19
	160mj	72	75	76	79	73	16	10
伸 び (%)	260mj	94	94	98	96	95	18	10
	60mj	7	6	2	2	7	170	680
	160mj	3	5	1	1	5	220	840
引 張 力	260mj	1	1	0	0	0	190	800
	初張力(g/1mm)	520	380	400	300	440	970	190

なお、表にはチップに対する感圧性接着剤層の初期接着力(180度ピール値、引張速度300mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロフュアの発光特性を示したグラフである。

特許出願人 日立電気工業株式会社
代理人 藤本 勉

